

報告番号	甲 第 12765 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Control of Properties of Amorphous Carbon Thin Films by Internal Parameters of a Low-Temperature Plasma**
(低温プラズマの内部パラメータによるアモルファスカーボン薄膜の物性制御)

氏 名 杉浦 啓嗣

論 文 内 容 の 要 旨

アモルファスカーボン (a-C) は、グラファイトを構成する sp^2 結合とダイヤモンドを構成する sp^3 結合の 2 種類の結合様式を有する炭素原子 (C) と、水素原子 (H) によって構成されている。それら sp^2 -C, sp^3 -C, H の組成比率およびその結合ネットワークや結晶構造によって物性が幅広く変化する。特に、高い機械的硬度、化学的不活性、多様な光学的バンドギャップ、および強いフォトルミネッセンス (PL) といった特性からハードコーティング膜や電子デバイスなどの様々な産業応用に期待されている。産業応用には、大面積で均一な成膜が可能なプラズマ励起化学気相堆積 (PECVD) 法が適しているが、プラズマ中での成膜前駆体を生成反応が非常に複雑であることに加え、a-C 自体の組成や結合構造の多様性のために、a-C 薄膜の物性制御の機構は未だ完全に解明されていない。多様な応用を実現するためには、成膜機構に基づく精密な組成や結合構造の制御が求められる。PECVD に用いられるプラズマは、プラズマ中の電子温度に対し活性種の温度が非常に低いことから、低温プラズマと呼ばれる。プラズマ中で生成されるラジカルやイオンといった活性種の制御が重要であり、そのためには、プラズマ中の電子密度や電子温度による原料ガスの解離制御が本質的となる。これらの電子温度、電子密度、ラジカル、イオンなどをプラズマの内部パラメータと呼び、内部パラメータと a-C 薄膜の物性の相関を体系的に研究することにより、a-C 薄膜の成膜機構の解明を行った。

Chapter 1: Introduction

第一章では、本研究の目的とその背景について説明した。a-C 薄膜の構造及び特性を説明し、その物性制御の意義を述べた。成膜方法及び報告されている成膜機構について先行研究をまとめ、PECVD におけるラジカルとイオンの重要性及び、プラズマの内部パラメータの制御と a-C 薄膜の物性との相関を体系的に研究することの必要性について述べた。イオンエネルギーの効果については、a-C 薄膜内の結合構造の形成やその物性との相関について研究がなされているが、CH₃ ラジカルや H 原子ならびにそれらとのシナジーの効果を含めた PECVD 全体の成膜機構と a-C 薄膜の物性との相関を体系的に捕らえた研究は十分になされていないことについて述べ、本研究の目的を示した。

Chapter 2: Methods

第二章では、本研究に用いた PECVD 装置とプラズマ及び a-C 薄膜の評価法について述べた。本研究ではラジカル注入型 (RI-) PECVD 装置を用い、基板表面温度 400°C において a-C 薄膜の成膜を行った。RI-PECVD 装置の特徴などの記述に続き、プラズマの評価について、基板バイアス測定法、電子密度計測として表面波プローブ法 (プラズマ吸収プローブ; PAP)、電子温度と相対ラジカル密度計測として発光分光法 (OES)、絶対ラジカル密度計測として出現質量型四重極質量分析法 (QMS) を説明した。次に a-C 薄膜の評価について、膜厚評価として段差計、sp²-C クラスタと H 含有量評価としてラマン分光法、結合構造解析として吸収端近傍 X 線吸収微細構造分析、光学的バンドギャップ評価として紫外可視分光光度計、電気伝導度評価として電流電圧測定、欠陥密度として電子スピン共鳴法 (ESR)、膜硬度評価としてナノインデンテーション法を説明した。

Chapter 3: The effects of H atoms and H ions on the film properties of a-C films

第三章では、気相中の H 原子と H イオンが成膜特性、膜構造及び膜物性に与える効果について述べた。連続成膜と、成膜と H 原子または H 原子+イオン照射を交互に繰り返し成膜する手法を比較した。それぞれの手法で成膜した a-C 薄膜の膜厚、sp²-C クラスタ、PL 強度、欠陥密度、光学的バンドギャップ、電気伝導度を評価した。この結果から、H 原子照射による効果は a-C 薄膜表面からの H 引き抜きによる表面未結合手生成と、それに伴う sp²-C クラスタの形成であることを明らかにした。また、H イオンによる効果は、H イオンが入射可能な膜厚までにおける a-C 薄膜中の C-H 結合形成による未結合手の終端と a-C 薄膜の化学エッチングであることを明らかにした。

Chapter 4 Control of CH₃ radical and its effects on the sp² fraction and hardness of a-C film

第四章では、プラズマ中の CH₃ ラジカルの制御及び CH₃ ラジカルの a-C 薄膜の sp² 含有量と硬度への影響を原料ガスの滞在時間制御に基づいて調べた。QMS によるプラズマ計測

の結果、プラズマ中での CH_3 ラジカル生成においてその密度を極大値にする滞在時間の存在を示した。 a-C 薄膜の硬度は、 CH_3 ラジカルの増加に伴い増加した。この結果から、 CH_3 ラジカルが a-C 膜中の $\text{sp}^3\text{-C}$ 原子の形成に関連することを示した。

Chapter 5 Control of $\text{sp}^2\text{-C}$ cluster incorporation of a-C films via the monitoring of C_2 radical density

第五章では、アクチノメトリー法による OES の解析によって C_2 ラジカルの相対密度の測定を行い、成膜中の a-C 膜中の $\text{sp}^2\text{-C}$ クラスタ形成の指標となることを示した。RI-PECVD 装置において電子密度は投入電力の増加と共に増加し、電子密度の増加とともに C_2 ラジカルおよび C_2H_4 の増加が確認された。可視光ラマン分光法による a-C 薄膜の評価の結果、G position の FWHM_G に対するプロットから a-C 薄膜のグラファイト化が C_2 ラジカルの増加とともに起きることを明らかにした。この結果から、 a-C 薄膜の膜質の推定が成膜中のアクチノメトリー-OES を用いた C_2 ラジカル密度の測定により可能であることを示した。

Chapter 6 Effects of ion bombardment energy flux on chemical compositions and structures of a-C films

第六章では、 a-C 薄膜の成膜機構の一つとしてイオン衝撃エネルギーフラックス (Γ_{Ei}) を新規に提案した。 Γ_{Ei} は、電子密度、H 励起温度、自己バイアス電圧、およびイオンの質量の測定値に基づいて、プラズマのシースにおけるプラズマ密度およびボーム速度から推定した。本実験における、プラズマの電子密度は VHF 電力にのみ依存し、VHF 電力が 20 W および 250 W においてそれぞれ 8.8×10^{10} および $2.0\text{-}2.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ であった。H 励起温度は、発光の Ha と Hb の強度比から 2eV と推定された。イオン種は QMS により決定した。 CH_4^+ はプラズマ中のイオンの 50-55% であり、 CH_3^+ は 30-35% であり、そして H_2^+ は約 5% であった。シース端における電子密度および CH_4 イオンのボーム速度からイオンフラックスを計算し、20 W と 250 W の VHF 電力に対してそれぞれ $4.0\text{-}5.4 \times 10^{15}$ および $1.8 \times 10^{16} \text{ Vcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ であることを明らかにした。またイオンエネルギーは RF バイアス電力によって制御され、 Γ_{Ei} は VHF 電力と RF バイアス電力により制御可能であることが示された。

ラマンスペクトルの PL 強度およびダングリングボンド密度の結果から、 Γ_{Ei} が増加するにつれて H 含有量が減少することを示した。 $\text{sp}^2\text{-C}$ クラスタの形成、NEXAFS スペクトルにおけるポリマーライク構造の減少から、 Γ_{Ei} の増加による水素脱離に伴って、グラファイトライク構造の形成が促進されることを明らかにした。水素脱離とグラファイトライク構造の形成により光学的バンドギャップは減少し、電気伝導度は増加した。これらの物性は、イオン衝撃エネルギーやイオンフラックスそれぞれでは一意に決まらず、イオン衝撃エネルギーフラックスとして考えることで一意に特徴付けることを可能とした。したがって、本論文において提案したイオン衝撃エネルギーフラックス Γ_{Ei} は、PECVD における a-C

膜の形成機構においてより本質的な要素であることを示した。

Chapter 7 Development of the remote plasma source for the in-situ transmission electron microscopy under plasma irradiation

第七章では、本論文において新規開発したリモートプラズマ源を用いた、プラズマ照射下でのその場透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による原子レベルでの表面反応解析手法を提案した。プラズマと材料との反応の直接観察は、反応が複雑なプラズマプロセスにおいて非常に重要である。本研究では、反応機構解明に対する本提案手法の有効性を調べるために、酸素プラズマによるグラフェンのエッチング過程のその場 TEM 観察を行った。マイクロ波励起型リモートプラズマ源を特別に加工したサンプルホルダーに装着し、TEM 内で酸素プラズマを生成することに成功した。グラフェンに対し、リモート酸素プラズマ照射を行い、時間発展に伴う構造変化を観測した。その結果、グラフェンに対して層方向とエッジ方向の両方からエッチングが生じることが確認された。また電子エネルギー損失分光法 (EELS) の低損失スペクトルを解析することにより、グラフェンの層方向エッチングは 15 分で 1 層の速度で進行することが示された。さらに TEM 像より、エッジからのエッチング速度は $0.4\text{nm}/\text{min}$ であることが示された。また、グラフェンの電子回折パターンは酸素プラズマ照射により大きく変化しなかったことから、C 面方向のグラフェンの積層構造は維持されていることが確認された。本実験により、リモートプラズマ照射下でのその場 TEM 観察手法を確立した。本手法は、プラズマと材料の界面における反応機構の解明に大きく寄与するものと考えられる。

Chapter 8 Summary and Conclusions

第八章では各章を総括し、 CH_4/H_2 低温プラズマによる a-C 膜の成膜機構をまとめた。本研究により明らかにした成膜機構は下記の通りである。

①イオンの subplantation により C-H との衝突カスケードが発生し H 引き抜きを誘起する。そして、a-C 薄膜中の H 引き抜きによって生成された未結合手は、 $\text{sp}^2\text{-C}$ クラスタを形成し消失する。イオン衝撃によって膜表面からの C_2 分子のスパッタリングが生じる。これらの反応はイオン衝撃エネルギーフラックスに依存する。②H 原子は、表面の C-H と反応し、H 引き抜きによる H_2 ガスの形成によって表面未結合手を形成する。③ CH_3 ラジカルは、イオン衝撃および H 原子によって生成された表面未結合手に付着し $\text{sp}^3\text{-C}$ を形成する。④ H_2^+ イオンは表面から a-C 膜をエッチングし、膜中に水素飽和層を形成する。これらの①-④の現象は成膜プロセス中に同時に発生する。また、本成膜機構は表面温度 400°C における成膜温度において成り立つものである。

最後に、本研究の結果から a-C 薄膜の成膜プロセスではプラズマの内部パラメータ計測に基づき、 CH_3 密度とイオン衝撃エネルギーフラックスを精密に制御することが重要であると結んだ。